

На правах рукописи



Соколов Валерий Владимирович

**Оптические и магнитооптические свойства
алюмоборатов и ферроборатов эрбия и гольмия**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2020

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
А.В.Малаховский

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
А.С. Москвин
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

кандидат физико-математических наук, доцент
А.С. Ципотан
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Сибирский федеральный университет»

Ведущая организация: МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет
г. Москва

Защита состоится “ 27 ” ноября 2020 г. в 14:30 час. на заседании диссертационного совета Д003.075.01 в Институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН по адресу: 660036, Красноярск, Академгородок, 50 стр.38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Автореферат разослан “ ” 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета Д003.075.01
доктор физ.-мат. наук

А.Н. Втюрин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Кристаллы, активированные редкоземельными ионами или содержащие редкоземельные ионы в стехиометрическом составе, привлекают значительный интерес в связи с обширным потенциалом их применения, в том числе, как материалы для твердотельных лазеров и для нелинейного преобразования светового излучения. Основные процессы, ответственные за эмиссию в спектральных областях, представляющих интерес, известны в настоящее время. Однако спектроскопические и магнитооптические свойства редкоземельных ионов в кристаллической матрице и характеристики их люминесценции сильно зависят от кристаллической решётки основного вещества, т. е. от окружения редкоземельных ионов и их концентрации в кристалле. Именно поэтому, желаемый набор оптических и магнитооптических свойств материала все еще не может быть предсказан с достаточной степенью точности, что делает необходимым проведение экспериментального исследования синтезированных соединений в каждом конкретном случае. Выбранные для исследования кристаллы – это новые кристаллы, синтезированные в Институте физики им. Л. В. Киренского СО РАН И.А. Гудим и В.Л. Темеровым. Магнитооптические свойства этих кристаллов ранее не исследовались.

Цели и задачи

Целью работы является экспериментальное и теоретическое исследование оптических и магнитооптических спектров новых монокристаллов редкоземельных хантитов.

В связи с этой целью необходимо решить следующие **задачи**:

1. Измерить спектры поглощения в π и σ поляризации в кристалле $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T=293\text{K}$ и проанализировать интенсивности $f-f$ переходов в рамках теории Джадда-Офельта.
2. Измерить спектры магнитного кругового дихроизма, и поглощения в α поляризации в области 300 – 1200 nm в зависимости от температуры (90-293K) в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Проанализировать величины и температурные зависимости магнитооптической активности $f-f$ переходов с помощью современных теоретических представлений о разрешении $f-f$ переходов.
3. Идентифицировать электронные $4f$ состояния и $f-f$ переходы в терминах неприводимых представлений локальной группы симметрии, а также в приближении волновых функций свободного иона. С помощью спектров поглощения и магнитного кругового дихроизма (МКД) определить Зеемановские расщепления $f-f$ переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и определить изменения фактора Ланде вдоль оси C_3 кристаллов во время этих переходов. Определить эти же величины теоретически в приближении волновых функций

свободного атома $|J, \pm M_J\rangle$ и с использованием правил отбора, предложенных Ельяшевичем для кристаллического квантового числа. Сравнить теорию с экспериментом.

4. Измерить спектры естественного кругового дихроизма (ЕКД) $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в функции от температуры. Получить температурные зависимости естественной оптической активности (ЕОА) f - f полос поглощения. Разложить спектры ЕКД на компоненты формы Лоренца и вычислить естественные оптические активности отдельных f - f переходов. Сопоставить результаты эксперимента с новой квантовомеханической теорией естественной оптической активности.

Научная новизна

1. Поляризованные спектры поглощения кристалла $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ впервые измерены и проанализированы в рамках теории Джадда-Офелта. Определены параметры Джадда-Офелта, с помощью которых рассчитаны радиационные вероятности переходов, коэффициенты ветвления и излучательные времена жизни мультиплетов.

2. В отличие от разрешённых переходов, обнаружено существенное отклонение температурной зависимости парамагнитной магнитооптической активности (МОА) запрещённых по чётности f - f переходов от температурной зависимости парамагнитной восприимчивости. Обнаружено различие температурных зависимостей МОА одних и тех же переходов в алюмоборатах и ферроборатах. Эти явления объяснены с помощью теории предложенной Малаховским, которая учитывает природу разрешения f - f переходов в результате примешивания к $4f$ состояниям состояний противоположной чётности нечётной компонентой кристаллического поля. В температурных зависимостях МОА некоторых f - f переходов обнаружены особенности, указывающие на локальные структурные искажения в соответствующих возбужденных состояниях.

3. С помощью спектров поглощения и магнитного кругового дихроизма (МКД) определено Зеемановское расщепление f - f переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и определено изменение фактора Ланде вдоль оси C_3 кристаллов во время этих переходов. В приближении волновых функций свободного атома $|J, \pm M_J\rangle$ и с использованием правил отбора, предложенных Ельяшевичем для кристаллического квантового числа. Теоретически определены Зеемановские расщепления $4f$ состояний ионов Er и Ho. Экспериментальные результаты хорошо коррелируют с теорией. Обнаружено расщепление одного из f - f переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, что невозможно для Крамерсовых дублетов. Это было объяснено появлением двух поглощающих центров в возбужденном состоянии из-за локального понижения симметрии в возбужденном состоянии. В частности, это может быть локальное изменение пространственной симметрии $P3_121$ на структуру, аналогичную пространственной группе $C2$. В элементарной ячейке этой структуры есть два неэквивалентных положения иона Er^{3+} . Впервые в оптических спектрах

поглощения редкоземельных ионов обнаружены аномально интенсивные вибронные линии. Эти линии соответствуют электронным переходам из возбуждённых компонент расщепления основного состояния.

4. Обнаружено, что, в отличие от разрешённых переходов, естественная оптическая активность (ЕОА) запрещённых по чётности $f-f$ переходов существенно зависит от температуры, что объяснено механизмом разрешения $f-f$ переходов. Особенности на температурных зависимостях ЕОА некоторых переходов указывают на наличие локальных структурных изменений в соответствующих возбуждённых состояниях. Измеренные ЕОА $f-f$ переходов в среднем на два порядка превосходят ЕОА разрешённых переходов и демонстрируют обратную корреляцию с интенсивностью $f-f$ переходов. Впервые были обнаружены аномально большие (близкие к единице) ЕОА вибронных линий. Описанные свойства МОА $f-f$ переходов объяснены с помощью квантовомеханической теории ЕОА предложенной Малаховским, которая в явном виде учитывает различие между разрешёнными и запрещёнными по чётности $f-f$ переходами.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов заключается в достигнутом понимании природы магнитооптических свойств и естественного кругового дихроизма электронных переходов внутри $4f$ оболочки редкоземельных ионов, что необходимо для поиска новых сред для магнитооптических устройств и квантовых оптических генераторов.

Методы исследования

Измерение спектров поглощения, магнитного и естественного кругового дихроизма в функции от температуры. Разложение спектров на компоненты, соответствующие отдельным переходам, и определение их параметров. Интерпретация и анализ результатов на базе современных теоретических представлений.

Положения, выносимые на защиту

1. Поляризованные спектры поглощения кристалла $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в интервале $6000 - 23000 \text{ см}^{-1}$. Параметры теории Джадда-Офельта, рассчитанные из этих спектров. Рассчитанные с помощью параметров Джадда-Офельта радиационные вероятности переходов, коэффициенты ветвления и излучательные времена жизни мультиплетов.
2. Аномальные температурные зависимости парамагнитной магнитооптической активности (МОА) ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в алюмоборатах и ферроборатах и их теоретическое объяснение.
3. Спектры поглощения и магнитного кругового дихроизма (МКД) $f-f$ переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Определённые с помощью этих спектров Зеемановские расщепления $f-f$ переходов и изменения фактора Ланде вдоль оси C_3 кристаллов во время этих переходов. Теоретический расчёт Зеемановских

расщеплений $4f$ состояний ионов Ег и Но в приближении волновых функций свободного атома $|J, \pm M_J\rangle$ с использованием правил отбора, предложенных Ельяшевичем для кристаллического квантового числа и сравнение теории с экспериментом.

4. Спектры естественного кругового дихроизма (ЕКД) в кристаллах $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в функции от температуры. Естественные оптические активности (ЕОА) f - f переходов, полученные из спектров ЕКД и поглощения и теоретическое объяснение их свойств.

Апробация результатов

По результатам работы опубликовано 8 статей в журналах удовлетворяющих требованиям ВАК, 9 тезисов докладов, из них 8 на международных и 1 на российской конференциях. Каждая из четырех оригинальных глав диссертации написана на основе полученных результатов, опубликованных в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Полученные результаты были представлены на VI - Байкальской международной конференции "Магнитные материалы. Новые технологии", Иркутск 2014; International Symposium Spin Waves 2015, Saint Peterburg 2015; VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism", Krasnoyarsk, 2016; MISM-2017. Moscow 2017; XIV Международной конференции «Физика диэлектриков», Санкт-Петербург, 2017; ВНКСФ-23. г.Екатеринбург. 2017; XXIII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах», Москва, 2018; XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions. Ekaterinburg, 2018; VII Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism" Ekaterinburg, 2019;

Личный вклад заключается в участии, совместно с руководителем, в постановке задачи, в самостоятельном проведении измерений оптического поглощения и магнитного кругового дихроизма (магнитного и естественного), в обработке и анализе полученных данных, в интерпретации результатов (совместно с руководителем).

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов диссертации и списка литературы. Список цитируемой литературы содержит 62 наименования. В тексте диссертации имеется 19 таблиц и 84 рисунка.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Рассматривается актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы и поставлены задачи исследования. Обозначена научная новизна, теоретическая и

практическая ценность работы, приведены защищаемые положения. Представлена степень апробации, количество публикаций и структура диссертации.

Глава 1. Основные физические свойства исследованных кристаллов

Кратко описана технология изготовления кристаллов $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, а также их основные физические свойства и основные исследования, осуществлённые другими научными группами.

Глава 2. Методы и техника измерения

Описаны методики измерения температурных зависимостей спектров поглощения, магнитного кругового дихроизма (МКД) и естественного кругового дихроизма (ЕКД). Диапазон температур: 90 – 300 К. Приведены блок-схемы установок для измерения этих эффектов. Исследование проводилось в спектральном диапазоне 300-1100 nm. Спектральная ширина щели при измерениях 0.4 - 0.02 nm.

Глава 3. Спектроскопические свойства кристалла $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Были измерены спектры поглощения при комнатной температуре в π и σ поляризациях в диапазоне от 6000 до 23000 cm^{-1} . f - f переходы ионов Er были проанализированы в рамках теории Джадда-Офелта (Д-О) [1]. Согласно этой теории сила перехода между мультиплетами I и F описывается соотношением:

$$s_{IF} = \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \Gamma_{\lambda}^2(I, F) \quad (3.1)$$

Матричные элементы Γ_{λ} зависят только от типа перехода и рассчитываются теоретически (см. например, [2, 3]). После этого оказывается, что силы всех f - f переходов (в одном f -ионе) зависят всего от трёх параметров Ω_{λ} . Поэтому для определения этих параметров в принципе достаточно найти из спектров поглощения силы только трёх переходов, но обычно используют все доступные переходы. Мы использовали семь переходов (Таблица 3.1).

Таблица 3.1. Γ_{λ}^2 - коэффициенты в уравнении Д-О (3.1), s_{IF} – силы переходов.

	Возбужденное состояние	Γ_2^2	Γ_4^2	Γ_6^2	$s_{IF} (10^{-20} \text{ cm}^2)$	
					Эксперимент	Расчет.
Y	$^4\text{I}_{13/2}$	0.0195	0.1173	1.4316	3.85	3.56
A	$^4\text{I}_{11/2}$	0.0282	0.0003	0.3953	0.69	1.08
B	$^4\text{I}_{9/2}$	0	0.1732	0.0099	0.42	0.35
D	$^4\text{F}_{9/2}$	0	0.5354	0.4619	2.04	2.04
E	$^4\text{S}_{3/2}$	0	0	0.2211	0.26	0.49
F	$^2\text{H}_{11/2}$	0.7125	0.4123	0.0925	6.02	6.01
G	$^4\text{F}_{7/2}$	0	0.1468	0.6266	1.35	1.68

Уравнение (3.1) можно записать в векторной форме [4]:

$$\vec{\Omega} = (A^T A)^{-1} A^T \vec{s} \quad (3.2)$$

где: A – $3 \times q$ -мерная матрица коэффициентов $\Gamma_{\lambda}^2(I, F)$, q – количество полос поглощения, s – измеренные силы переходов. Используя уравнение (3.2) находим параметры Д-О: $\Omega_2 = 7.056 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 1.886 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6 = 2.238 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. С помощью этих параметров и уравнений (3.1) решаем обратную задачу, т. е. находим теоретические значения сил переходов (см. Таблицу 3.1). Сравнивая теоретические и экспериментальные значения сил переходов находим, что ошибка теории составляет 11%. С помощью полученных параметров J-О и формулы (3.1) были рассчитаны силы переходов между возбуждёнными состояниями, вероятности спонтанного излучения, коэффициенты ветвления переходов и времена жизни состояний (Таблица 3.2). Наибольшие коэффициенты ветвления имеют переходы в основное состояние, однако есть переходы и между возбуждёнными состояниями с существенными ($>10\%$) коэффициентами ветвления.

Таблица 3.2. Волновые числа (k_{IF}) и силы (s_{IF}) переходов, вероятности спонтанного излучения (A), люминесцентные коэффициенты ветвления (β) и времена жизни мультиплетов (τ)

Начальный уровень	Конечный уровень	k_{IF} (cm^{-1})	s_{IF} (10^{-20} cm^2)	A (s^{-1})	β (%)	τ (ms)
$^4I_{13/2}$ (Y)	$^4I_{15/2}$	6570	3.563	91.38	100.00	10.94
$^4I_{11/2}$ (A)	$^4I_{13/2}$	3590	2.987	14.58	10.84	7.43
	$^4I_{15/2}$	10160	1.084	119.99	89.16	
$^4I_{9/2}$ (B)	$^4I_{11/2}$	2215	0.433	0.59	0.48	8.03
	$^4I_{13/2}$	5805	1.626	40.27	32.33	
	$^4I_{15/2}$	12375	0.349	83.70	67.20	
$^4F_{9/2}$ (D)	$^4I_{9/2}$	2820	0.976	2.77	0.28	0.992
	$^4I_{11/2}$	5035	3.391	54.81	5.44	
	$^4I_{13/2}$	8625	0.520	42.26	4.19	
	$^4I_{15/2}$	15195	2.044	907.8	90.09	
$^4S_{3/2}$ (E)	$^4F_{9/2}$	3095	0.06	0.56	0.04	0.699
	$^4I_{9/2}$	5915	0.717	47.01	3.29	
	$^4I_{11/2}$	8130	0.173	29.48	2.06	
	$^4I_{13/2}$	11720	0.774	394.84	27.61	
	$^4I_{15/2}$	18290	0.495	958.39	67.01	
$^2H_{11/2}$ (F)	$^4S_{3/2}$	850	0.397	0.02	≤ 0.1	0.214
	$^4F_{9/2}$	3945	2.608	16.89	0.36	
	$^4I_{9/2}$	6765	2.23	72.85	1.56	
	$^4I_{11/2}$	8980	0.595	45.51	0.98	
	$^4I_{13/2}$	12570	0.395	82.88	1.78	
	$^4I_{15/2}$	19140	6.012	4448.13	95.32	
$^4F_{7/2}$ (G)	$^2H_{11/2}$	1290	0.863	0.29	0.01	0.358
	$^4S_{3/2}$	2140	0.012	0.02	≤ 0.1	
	$^4F_{9/2}$	5235	0.184	4.17	0.15	
	$^4I_{9/2}$	8055	1.252	103.58	3.71	
	$^4I_{11/2}$	10270	0.863	147.99	5.30	
	$^4I_{13/2}$	13860	0.636	268.02	9.60	
	$^4I_{15/2}$	20430	1.679	2266.36	81.22	

Глава 4. Парамагнитная магнитооптическая активность f - f переходов в кристаллах $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Магнитный круговой дихроизм (МКД) дублета описывается формулой:

$$\Delta k = k_m c \varphi(\omega, \omega_0) + k_m \Delta \omega_0 \partial \varphi(\omega, \omega_0) / \partial \omega_0 \quad (4.1)$$

где $k_m = k_{m+} + k_{m-}$ – амплитуда линии, не расщепленной магнитным полем и $c = (k_{m+} - k_{m-}) / k_m$. Первое слагаемое в (4.1) является парамагнитным МКД, а второе – диамагнитным МКД. Интеграл спектра МКД по мультиплету дает интегральный парамагнитный МКД мультиплета (интеграл от диамагнитной части, очевидно, равен нулю). Интегральная парамагнитная магнитооптическая активность (МОА) переходов между J -мультиплетами описывается соотношением:

$$c = \frac{\langle \Delta k(\omega) \rangle_0}{\langle k(\omega) \rangle_0} = C \frac{\mu_B H}{k_B (T - T_c)}, \quad (4.2)$$

где k – коэффициент поглощения; Δk – магнитный круговой дихроизм (МКД), k_B – постоянная Больцмана, T_c – постоянная Кюри-Вейсса. В (4.2) предположено, что, согласно Ван-Флеку и Хэббу [5] парамагнитная МОА пропорциональна парамагнитной восприимчивости, которая, в свою очередь, чаще всего следует закону Кюри-Вейсса. При этих условиях параметр «С», характеризующий МОА, не должен зависеть от температуры, и это действительно так для разрешенных переходов.

Спектры поглощения и МКД были измерены в диапазоне температур от 90 до 293 К, т.е., в парамагнитной области. В работе рассматриваются переходы:

${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}; {}^4I_{9/2}; {}^4F_{9/2}; {}^4S_{3/2}; {}^2H_{11/2}; {}^4F_{7/2}$, в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$;

${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}; {}^4I_{9/2}; {}^4F_{9/2}; {}^4S_{3/2}; {}^2H_{11/2}; {}^4F_{7/2}; {}^4F_{5/2} + {}^4F_{3/2}; {}^2G_{9/2}; {}^4G_{11/2}; {}^4G_{9/2} + {}^2K_{15/2} + {}^2G_{7/2}$ в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$;

${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_5; {}^5S_2 + {}^5F_4; {}^5F_3; {}^5F_2; {}^3K_8$ в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$;

${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_5; {}^5F_5; {}^5S_2 + {}^5F_4; {}^5F_3; {}^5F_2; {}^3K_8; {}^5G_6 + {}^5F_1; {}^5G_5$ в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$;

Спектры поглощения и МКД полос поглощения были проинтегрированы при каждой температуре и найдены параметры «с» в функции от температуры. Зная параметр T_c , из (4.2) были найдены параметры «С» в функции от температуры (на Рис. 4.1-4.2 показаны некоторые из таких зависимостей).

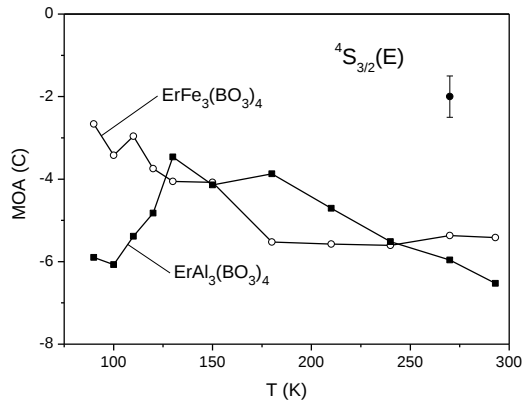


Рисунок 4.1 - Парамагнитная магнитооптическая активность (C) $f-f$ переходов в кристаллах $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

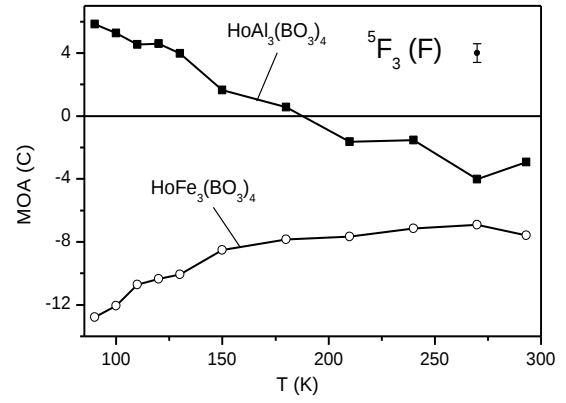


Рисунок 4.2 - Парамагнитная магнитооптическая активность (C) $f-f$ переходов в кристаллах $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Полученные МОА (например Рис. 4.1 - 4.2) зависят от температуры и даже меняют знак с изменением температуры. МОА одинаковых $f-f$ переходов в этих кристаллах существенно различаются как по величине, так и по температурной зависимости. Эти явления требуют объяснения.

Переходы внутри $4f$ оболочки ($f-f$ переходы) запрещены по четности и могут быть разрешены благодаря примешиванию состояний противоположной четности нечётными компонентами кристаллического поля (КП), как статического, так и связанного с колебаниями решётки (см. рисунок 4.3).

Чтобы переход в примешанное состояние противоположной чётности $\Delta\Psi_f(J'_f)$ был разрешён, должно также выполняться правило отбора по полному моменту:

$$|J'_F - J_I| \leq 1, \quad (4.3)$$

где J_I - полный угловой момент основного состояния, а J'_F - полный момент примешанного состояния. Таким образом, задача сводится к определению МОА разрешённых переходов, которая была решена в работе [6].

для перехода $J \rightarrow (J-1)$: $C = -g(J+1)/2$,

для перехода $J \rightarrow J$: $C = -g/2$,

для перехода $J \rightarrow (J+1)$: $C = +gJ/2$.

Для основного состояния $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} фактор Ланде $g = 1.2$. Тогда из (4.4) находим возможные МОА (C) $f-f$ переходов в ионе Er^{3+} : -5.1, -0.6 и 4.5, что соответствует примесям состояний $J = 13/2$, $15/2$ и $17/2$ соответственно. В кристаллах $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, где основное состояния иона Ho^{3+} 5I_8 имеет фактор Ланде $g = 1.25$, также находим возможные МОА (C) $f-f$ -переходов в ионе Ho^{3+} : -5.625, -0.625 и 5. Это соответствует примесям состояний $J = 7$, 8 и 9

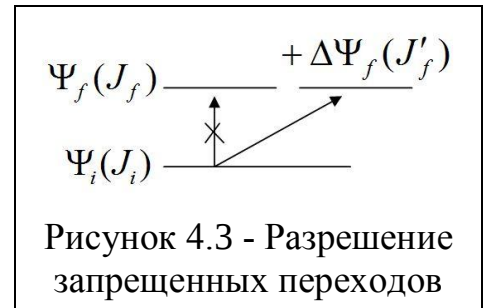


Рисунок 4.3 - Разрешение запрещенных переходов

соответственно. Результаты (4.4) справедливы для интегральной по $f-f$ полосе парамагнитной МОА (С) в кристаллах, если все компоненты расщепления основного состояния кристаллическим полем одинаково заселены. В таблице 4.1 экспериментальная МОА (С) дается при самой высокой (комнатной) температуре, когда условие равной заселенности подуровней основного состояния лучше выполняется.

Таблица 4.1. Интегральные парамагнитные магнитооптические активности (С) $f-f$ переходов при комнатной температуре.

Символ	$^4I_{15/2} \downarrow$	С эксп. (ErAl ₃ (BO ₃) ₄)	С эксп. (ErFe ₃ (BO ₃) ₄)
A	$^4I_{11/2}$	2.1	-2.8
B	$^4I_{9/2}$	0.7	1.6
D	$^4F_{9/2}$	1.28	0.7
E	$^4S_{3/2}$	-6.5	-5.4
F	$^2H_{11/2}$	4.6	8.5
G	$^4F_{7/2}$	0.17	-0.86
H,I	$^4F_{5/2}+^4F_{3/2}$	-0.72	
K	$^2G_{9/2}$	1.1	
L	$^4G_{11/2}$	3.66	
M,N,O	$^4G_{9/2}+^2K_{15/2}+^2G_{7/2}$	-1.2	

Таблица 4.2. Интегральные парамагнитные магнитооптические активности (С) $f-f$ переходов при комнатной температуре.

Символ	$^5I_6 \downarrow$	С эксп. HoFe ₃ (BO ₃) ₄	С эксп. HoAl ₃ (BO ₃) ₄
B	5I_5		-0.77
D	5F_5	-0.95	-0.73
E	$^5S_2+^5F_4$	-3.16	1.69
F	5F_3	-7.60	-2.94
G	5F_2	-7.26	-3.11
H	3K_8	-1.98	-1.2
I	$^5G_6+^5F_1$		3.2
J	5G_5		-0.93

Сравнивая теперь экспериментальные МОА при комнатной температуре и теоретические МОА, можем определить, какая примесь разрешает тот или иной переход. При этом может наблюдаться комбинация примесей. Соотношение вкладов в МОА зависит от заселённости компонент расщепления основного состояния в кристаллическом поле. В результате нарушается закон Кюри-Вейсса: параметр «С» не константа.

На температурных зависимостях МОА некоторых переходов наблюдается резкий перегиб при определенной температуре. Обусловлено это искажением локального окружения редкоземельного иона в возбужденном состоянии. Если бы эти искажения были в основном состоянии, то мы бы видели эти сингулярности во всех переходах.

Глава 5. Магнитный круговой дихроизм и электронная структура кристаллов ErFe₃(BO₃)₄, ErAl₃(BO₃)₄ и HoFe₃(BO₃)₄

Измерены спектры поглощения в π и σ поляризации, а также спектры МКД при Т=90 К переходов : $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (полоса А), $^4I_{9/2}$ (полоса В), $^4F_{9/2}$ (полоса D), $^4S_{3/2}$ (полоса Е), $^2H_{11/2}$ (полоса F), $^4F_{7/2}$ (полоса G), $^4F_{5/2}$ (полоса H), $^4F_{3/2}$ (полоса I), $^2G_{9/2}$ (полоса K), $^4G_{11/2}$ (полоса L), $^4G_{9/2}+^2K_{15/2}+^2G_{7/2}$ (полосы М+Н+О) в ErAl₃(BO₃)₄,

переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (полоса А), ${}^4I_{9/2}$ (полоса В), ${}^4F_{9/2}$ (полоса D), ${}^4S_{3/2}$ (полоса Е), ${}^2H_{11/2}$ (полоса F) и ${}^4F_{7/2}$ (полоса G) в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и переходов ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_3$ (полоса F) и 5F_2 (полоса G) в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. $4f$ состояния иона Er^{3+} имеют полуцелый момент, а иона Ho^{3+} - целый момент. Поэтому спектры кристаллов, содержащих Er и Ho, рассмотрены отдельно, так как правила отбора для электронных переходов в них принципиально различаются.

5.1. Спектры поглощения и МКД кристаллов $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$

На рисунках 5.1 и 5.2 показаны спектры поглощения и МКД одной из полос поглощения. Спектры поглощения идентифицированы в терминах неприводимых представлений локальной точечной группы D_3 и с помощью правил отбора таблицы 5.1. На рисунках 5.1, 5.2 прописные символы показывают переходы из основного состояния, а строчные указывают переходы из верхних состояний основного мультиплета или вибронные переходы. Спектры $f-f$ поглощения были разложены на компоненты формы Лоренца и определены их интенсивности, а также найдены положения и симметрии состояний основного мультиплета. Некоторые результаты представлены в Таблице 5.2.

Таблица 5.1. Правила отбора для электродипольных переходов в ионах с полуцелым моментом в симметрии D_3

	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$
$E_{1/2}$	$\pi, \sigma(\alpha)$	$\sigma(\alpha)$
$E_{3/2}$	$\sigma(\alpha)$	π

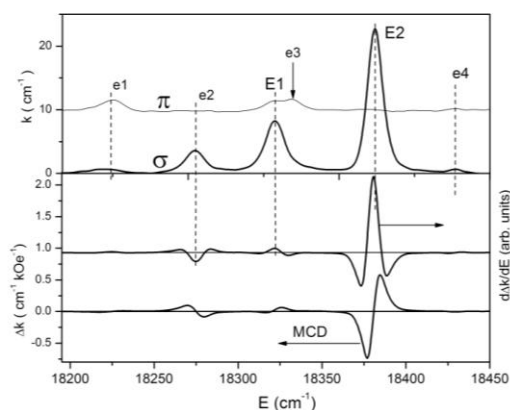


Рисунок 5.1 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ (E) при температуре 90 К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

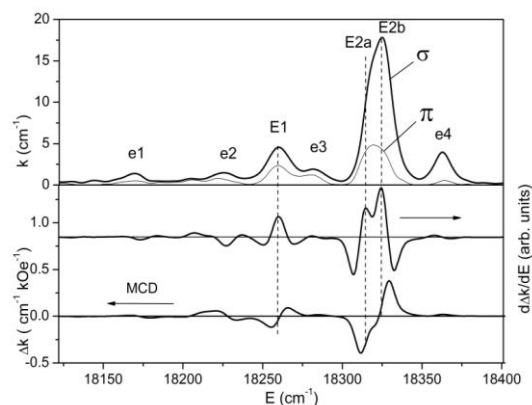


Рисунок 5.2 - Поляризованные спектры поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ (E) при температуре 90 К в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Таблица 5.2. Энергии уровней и переходов (E), симметрии уровней, интенсивности переходов в π и σ поляризациях, измеренные экспериментально изменения фактора Ланде вдоль оси C_3 при переходе (Δg_C) и некоторые теоретические значения в приближении функции $|J, \pm M_J\rangle$ (Δg_{CM}).

Мультиплет	Уровни (Переходы)	E (cm ⁻¹) ErAl ₃ (BO ₃) ₄	E (cm ⁻¹) ErFe ₃ (BO ₃) ₄	Симметрия	M_J	Интенсивность (cm ⁻²)				Δg_C		Δg_{CM}
						ErAl ₃ (BO ₃) ₄		ErFe ₃ (BO ₃) ₄		ErAl ₃ (BO ₃) ₄	ErFe ₃ (BO ₃) ₄	
						π	σ	π	σ			
$^4I_{15/2}$	Gr1	0	0	$E_{1/2}$	$\pm 13/2$							
	Gr2	46 (±3)	44 (±6)	$E_{3/2}$	$\pm 15/2$							
	Gr3	104 (±13)	106 (±11)	$E_{1/2}$	$\pm 11/2$							
	Gr4	122 (±9)	139 (±10)	$E_{3/2}$	$\pm 9/2$							
	Gr5	160 (±14)	178 (±4)	$E_{3/2}$	$\pm 3/2$							
	Gr6	233 (±8)	231 (±10)	$E_{1/2}$	$\pm 7/2$							
	Gr7	263 (±13)	267 (±8)	$E_{1/2}$	$\pm 5/2$							
	Gr8	293 (±17)	297	$E_{1/2}$	$\pm 1/2$							
$^4S_{3/2}(E)$	E1	18322	18260	$E_{1/2}$	$\pm 1/2$	18.6	197	36.1	66		+10.1	-17.6
	E2a	18380	18315	$E_{3/2}$	$\pm 3/2$	0	198	39.8	114	+7.14	+11.5	+9.6
	E2b	18385	18325			0	198	56.3	232		+6.9	
	e1(Gr3→E1)	18224	18169	$E_{1/2}$		38.7	16.2	11.8	13.1	+7.38	-11.3	+11.2
	e2(Gr2→E1)	18274	18225	$E_{1/2}$		0	75.4	12.1	17.8	-8.33	(-)	-16
	e3(Gr2→E2)	18332	18283	$E_{3/2}$		35.1	0	22.3	21.6	0		
	e4 (E1+103) (E1+109)	18429	18363	$E_{1/2}$		12.8	8.4	6.22	49.1			

Локальная симметрия иона Er^{3+} в $ErFe_3(BO_3)_4$ понижается до C_2 . Поэтому чисто σ -поляризованные переходы E2 и e4 появляются и в π -поляризации (Рис 5.2).

Линия e4 – это вибронное повторение электронного перехода E1 колебанием с симметрией E . Впервые обнаружено расщепление состояния, которое является Крамерсовым дублетом: это состояние E2. В алюмоборате в спектре поглощения этот эффект практически незаметен и

обнаруживается только в спектрах естественного кругового дихроизма (ЕКД). В ферроборате этот эффект уже заметен в спектрах поглощения и спектрах МКД с расщеплением 10 cm⁻¹. Это явление было объяснено появлением двух неэквивалентных поглощающих центров в возбужденном состоянии. В некоторых полосах поглощения наблюдаются чисто π -поляризованные линии чья энергия больше энергии всех переходов из основного состояния (см., например, Рисунок 5.3 линия d9). Это возможно только, если линии соответствуют электронно-колебательным переходам из возбуждённого подуровня основного состояния с симметрией

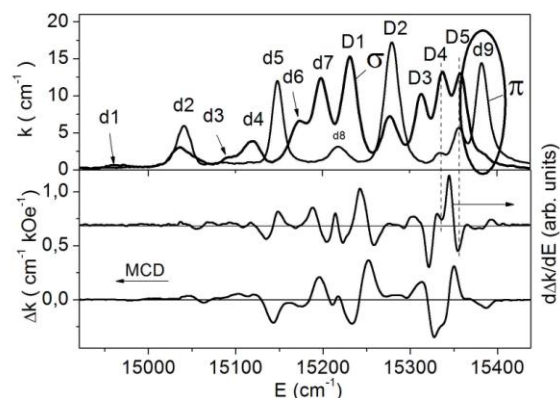


Рисунок 5.3 - Поляризованные спектр поглощения (k), МКД (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (D) при температуре 90 К в $ErAl_3(BO_3)_4$.

$E_{3/2}$. Данные линии имеют аномально большую для вибронных линий интенсивность, в то время как соответствующие электронные переходы не наблюдаются.

С помощью спектров МКД и поглощения определены Зеемановские расщепления переходов согласно формуле:

$$\Delta\omega_0 = 2 \frac{\Delta k_{dm}}{k_m} |\omega_m - \omega_0| \quad (5.1)$$

где Δk_{dm} и ω_m – это величина и положение экстремумов диамагнитной линии МКД соответственно, а k_m - амплитуда поглощения $\alpha(\sigma)$ -линии. По Зеемановскому расщеплению переходов в магнитном поле были найдены экспериментальные изменения фактора Ланде Δg_C при переходах согласно соотношению:

$$2\hbar\Delta\omega_0 = \mu_B H \Delta g_C \quad (5.2)$$

Там где линии плохо разрешаются можно с помощью производной от МКД определить знаки Зеемановского расщепления. Результаты для одного из переходов представлены в таблице 5.2.

В осесимметричных кристаллах электронные состояния могут быть описаны в первом приближении волновыми функциями $|J, \pm M_J\rangle$ свободного атома. В кристаллах с осевой симметрией электронные состояния можно также охарактеризовать кристаллическим квантовым числом μ . Между значениями μ и M_J существует соответствие [7]:

$$\begin{aligned} M_J &= \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2, \pm 9/2, \pm 11/2, \pm 13/2, \pm 15/2 \\ \mu &= \pm 1/2, (\pm 3/2), \mp 1/2, \pm 1/2, (\pm 3/2), \mp 1/2, \pm 1/2, (\pm 3/2) \end{aligned} \quad (5.3)$$

Состояния с $\mu = \pm 1/2$ и $\mu = (\pm 3/2)$ соответствуют состояниям $E_{1/2}$ и $E_{3/2}$, соответственно, в группе D_3 . Правила отбора для числа μ в кристаллах, аналогичны правилам отбора для числа M_J в свободных атомах [8]. В частности, для электрических дипольных переходов:

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \pm 1 \text{ соответствует } \mp \text{ круговой поляризации и } \sigma\text{-поляризованным волнам} \\ \Delta\mu &= 0 \text{ соответствует } \pi\text{-поляризованным волнам.} \end{aligned} \quad (5.4)$$

С помощью (5.3) и (5.4) и принимая во внимание, что в первом приближении расщепление дублетов в магнитном поле пропорционально $\pm M_J$, были созданы диаграммы переходов и их поляризаций в магнитном поле, направленном вдоль оси C_3 . Фрагмент диаграммы переходов в мультиплет $^4S_{1/2}$ (E) кристалла $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ показан на Рисунке 5.4.

Были рассчитаны теоретические факторы Ланде $g_{CM} = 2gM_J$, где g -фактор Ланде свободного иона и определены их изменения между переходами. В таблице 5.2 представлено сравнение теоретических и экспериментальных изменений факторов Ланде при переходах. В некоторых случаях между ними наблюдается расхождение вследствие перемешивания функций $|J, \pm M_J\rangle$ с различными M_J , но равными μ .

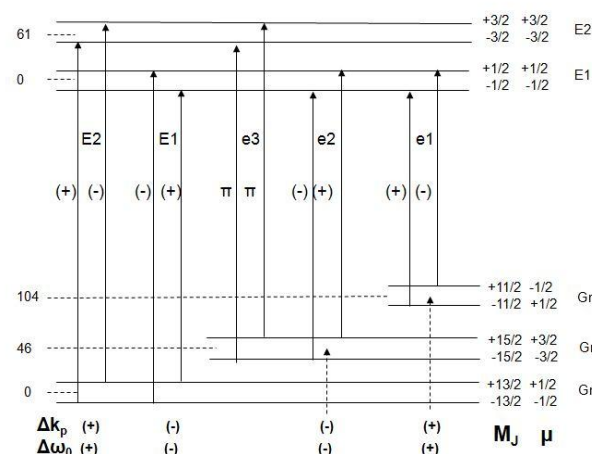


Рисунок 5.4 - Диаграмма перехода $4I_{15/2} \rightarrow 4S_{3/2}$ (E полоса) для $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

5.2. Спектры поглощения и МКД кристалла $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Спектры поглощения переходов $5I_8 \rightarrow 5F_3$ и $5F_2$ (Рисунки 5.5-5.6) были разложены на компоненты формы Лоренца и определены их интенсивности (пример одного из переходов в Таблице 5.3). Идентификация проводилась с помощью правил отбора таблицы 5.4. Переходы с возбуждённых подуровней основного мультиплета (обозначены строчными буквами) позволили определить положения подуровней основного мультиплета (Таблица 5.3). Кроме обычных для $f-f$ спектров поглощения слабых вибронных линий (Рис. 5.6) обнаружены аномально интенсивные вибронные спутники электронных переходов из возбуждённых подуровней основного состояния (Рис. 5.5 линии g3, g6, Рис. 5.6 линии f4, f8).

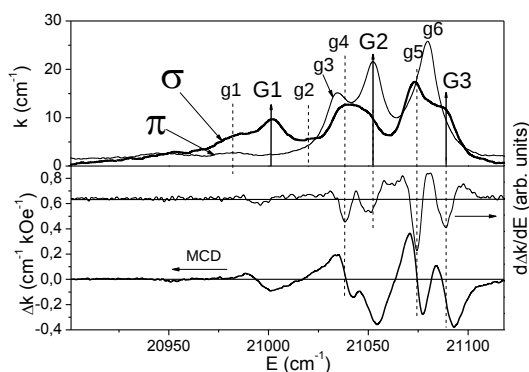


Рисунок 5.5 - Поляризованные спектры поглощения (k), магнитного кругового дихроизма (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода $5I_8 \rightarrow 5F_2$ (G) при температуре 90 К.

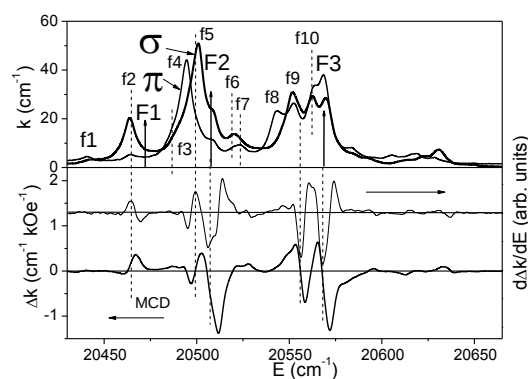


Рисунок 5.6 - Поляризованные спектры поглощения (k), магнитного кругового дихроизма (Δk) и производной от дихроизма ($d\Delta k/dE$) перехода $5I_8 \rightarrow 5F_3$ (F) при температуре 90 К.

Таблица 5.3. Энергии уровней и переходов (E), интенсивности переходов в π и σ поляризациях (I_π , I_σ) и измеренные экспериментально изменения фактора Ланде вдоль C_3 оси при переходе (Δg_C) в кристалле $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Мультиплет	Уровни, переходы	E (cm^{-1})	I_π (cm^{-2})	I_σ (cm^{-2})	Δg_C
5I_8 (Gr)	Gr1 (E_1)	0			
	Gr2 (A)	8-9			
	Gr3 (A)	14			
	Gr4 (A)	16-17			
	Gr5 (E)	20-21			
	Gr6 (A)	46-48			
	Gr7 (A)	52-58			
	Gr8 (A)	68-70			
5F_2 (G)	G1 (A_1)	21002	0	178	
	G2 (E_2)	21052	346	55	(-)
	G3 (E_1)	21090	19	102	-10.1
	g1 (Gr8 $\rightarrow$ G2)	20983	0	167	
	g2 (Gr8 $\rightarrow$ G3)	21020	0	30	
	g3 (Gr6 $\rightarrow$ G1+79)	21034	241	0	0
	g4 (Gr4 $\rightarrow$ G2)	21038	0	207	(-)
	g5 (Gr4 $\rightarrow$ G3)	21073	0	266	-4.1
	g6 (Gr6 $\rightarrow$ G1+125)	21080	325	0	0

Таблица 5.4. Правила отбора для злектродипольных переходов в симметрии D_3 для состояний с целым моментом.

	A_1	A_2	E
A_1	-	π	$\sigma(\alpha)$
A_2	π	-	$\sigma(\alpha)$
E	$\sigma(\alpha)$	$\sigma(\alpha)$	$\pi, \sigma(\alpha)$

Аналогично тому, как это было сделано в параграфе 5.1, с помощью спектров МКД и поглощения были определены Зеемановские расщепления переходов и, соответственно, изменения факторов Ланде при переходах (Таблица 5.3).

В тригональных кристаллах для состояний с целым моментом между значениями μ , M_J и неприводимыми представлениями существует следующее соответствие [7]:

$$M_J = 0 \quad \pm 1 \quad \pm 2 \quad (\pm 3)_{1,2} \quad \pm 4 \quad \pm 5 \quad (\pm 6)_{1,2} \quad \pm 7 \quad \pm 8 \quad (5.5)$$

$$\mu = 0 \quad \pm 1 \quad \mp 1 \quad 0 \quad \pm 1 \quad \mp 1 \quad 0 \quad \pm 1 \quad \mp 1 \quad (5.6)$$

$$A_1 \quad E_1 \quad E \quad A_1, A_2 \quad E_1 \quad E_2 \quad A_1, A_2 \quad E_1 \quad E_2 \quad (5.7)$$

Дублеты E_1 и E_2 отличаются знаками μ . Состояния типа $(\pm M_J)_{1,2}$ имеют вид: $|+M_J\rangle \pm |-M_J\rangle$. Проекция M_J определяет расщепление состояния в магнитном поле.

Соответственно фактор Ланде g_{CM} дублета $\pm M_J$ в приближении $|J, \pm M_J\rangle$ волновых функций, как упоминалось выше, равен: $g_{CM} = 2gM_J$. Тогда мы можем теоретически

оценить изменения фактора Ланде Δg_{CM} при переходах между состояниями, если известна идентификация переходов.

Чтобы устранить противоречие с правилами отбора по симметрии Таблицы 5.4 пришлось расширить правила отбора для числа μ в кристаллах с целыми моментами:

$$\Delta\mu = \pm 1, \pm 2 \text{ соответствует } \mp \text{ круговой поляризации} \\ \text{и } \sigma\text{-поляризованным волнам,} \quad (5.8)$$

$\Delta\mu = 0$ переход соответствует π -поляризованным волнам или запрещен (см. таблицу 5.4).

Исходя из данных правил отбора и соответствий 5.5, 5.6 получили диаграмму переходов, представленную на рисунке 5.7.

Сравнение теоретического Δg_{CM} и экспериментального Δg_C представлено в Таблице 5.5.

Таблица 5.5. Δg_C измеренные экспериментально и Δg_{CM} теоретические значения изменения фактора Ланде в кристалле $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Линия	E (cm^{-1})	Δg_C	Δg_{CM}
G3	21090	-10.1	-12
g5	21073	-4.1	-2
F3	20570	-12.3	-12.5
f2	20464	+4.5	+5
f5	20500	+1.8	+5

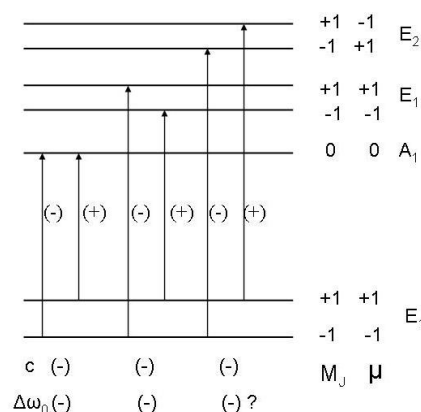


Рисунок 5.7 - Диаграмма основных типов переходов и их поляризаций в ионе с целыми моментами при учёте правил отбора (5.8).

Глава 6. Естественная оптическая активность f - f переходов в кристаллах $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Спектры ЕКД измерены для алюмоборатов Ег и Но в диапазоне температур от 90 до 293 К. Спектры ЕКД полос поглощения были проинтегрированы при всех температурах и вычислены естественные оптические активности согласно формуле:

$$A = \frac{\langle \Delta k \rangle_0}{\langle k \rangle_0} \quad (6.1)$$

где k - коэффициент поглощения, а Δk - ЕКД. Некоторые температурные зависимости ЕОА представлены на рисунках 6.1-6.2.

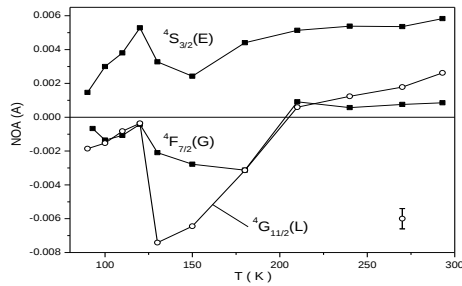


Рисунок 6.1 - Естественная оптическая активность f - f переходов кристалла $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

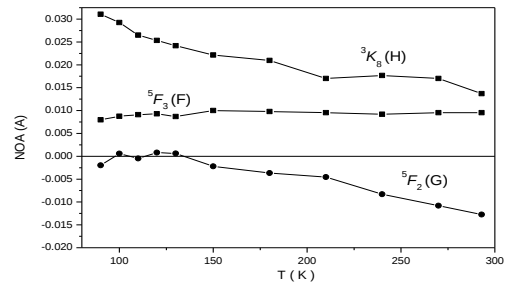


Рисунок 6.2 - Естественная оптическая активность f - f переходов кристалла $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Известно, что ЕОА разрешенных переходов не зависит от температуры. В данных же кристаллах мы видим зависимость от температуры. Также как и в случае магнитооптической активности, три вклада в разрешение f - f переходов дают три вклада в ЕОА, соотношение которых зависит от температуры. В некоторых переходах (Рисунок 6.1) наблюдаются сингулярности которые связаны с локальными искажениями в возбужденных состояниях.

Спектры ЕКД в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (пример на Рис. 6.3) были разложены на компоненты формы Лоренца и вычислены ЕОА f - f переходов (Таблица 6.1). На спектре ЕКД линии E2 впервые было обнаружено расщепление крамерсовского дублета, вызванного появлением двух неэквивалентных поглощающих центров вследствие локального изменения симметрии в возбуждённом состоянии.

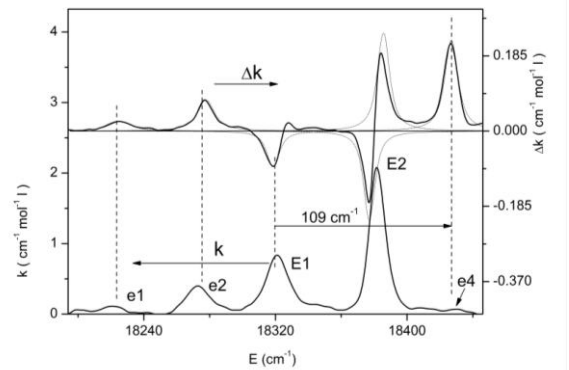


Рисунок 6.3 - Спектры поглощения (k) и ЕКД (Δk) перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ (E полоса) при 90 К в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Согласно феноменологической теории ЕОА разрешённых переходов: $A \sim kr = r/\lambda$, где k – волновое число, а λ – длина волны света; r – размер иона поглощающего свет. Тогда ЕОА переходов в $4f$ ионах должна иметь порядок 10^{-4} . В действительности ЕОА f - f переходов от 10^{-1} до 10^{-3} (Таблица 6.1).

Таблица 6.1. Параметры линий поглощения кристалла $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$: энергия (E), сила осциллятора (f), ЕКД (Δf) и ЕОА (A).

${}^4I_{15/2}$ ↓	Символ	Переход	E (cm^{-1})	f (10^{-7})	Δf (10^{-9})	A
${}^4S_{3/2}$	E1	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	18322	0.954	-0.582	-0.0061
	E2a	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	18380	0.957	-1.91	-0.0199
	E2b	$E_{1/2} \rightarrow E_{3/2}$	18385	0.957	2.11	0.022
	e1	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$	18224	0.0787	0.237	0.0304
	e2	$E_{3/2} \rightarrow E_{1/2}$	18274	0.365	0.676	0.0185
	e4	$E_{1/2} \rightarrow E_{1/2}$ ($E_{1/2} + 109$ (E))	18428	0.0407	1.36	0.335

Более того, была обнаружена аномально большая ЕОА вибронных линий: в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ линия e_4 (Рис. 6.3) с величиной ЕОА 0.335 и в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (Рис. 6.4) ЕОА величиной 0.7. Такие большие величины МОА f - f переходов можно объяснить с помощью формулы, полученной Малаховским [9]:

$$A = \frac{\text{Im} 2k(\Delta p_{if}^{x*} p_{if}^x - \Delta p_{if}^x p_{if}^{x*})}{4|p_{if}^x|^2 - k^2 |\Delta p_{if}^x|^2} \quad (6.2)$$

где: k - волновой вектор световой волны,

$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$ - оператор импульса электрона,

характеризующий вероятность перехода,

$$\Delta p_{if}^x = i(p_{if}^x z + z p_{if}^x) \quad (6.3)$$

Из формулы (6.2) следует, что, когда нечетные искажения разрешающие f - f переход уменьшаются, величина матричных элементов p_{if}^x (вероятность f - f переходов) стремится к нулю, а матричные элементы чётного оператора Δp не меняются и ЕОА возрастает. Данный вывод подтверждается экспериментальной корреляционной зависимостью на рисунке 6.5.

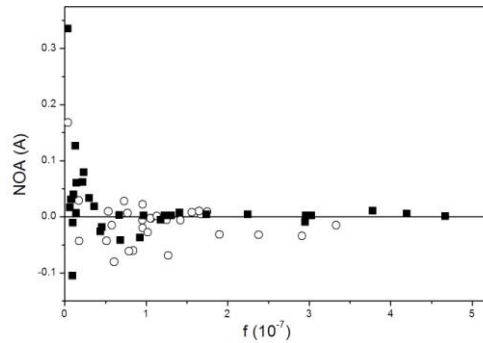


Рисунок 6.5 - ЕОА f - f переходов в кристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, как функция сил осцилляторов переходов. Круги соответствуют переходам из основного состояния, квадраты соответствуют переходам из верхних состояний основного мультиплета.

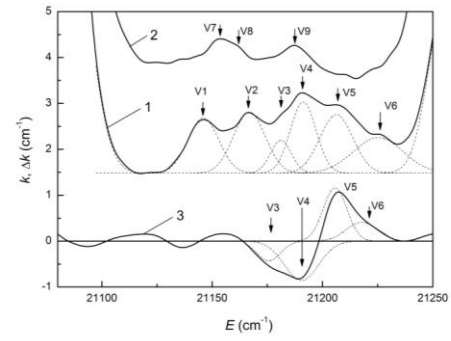


Рисунок 6.4. 1) σ спектр поглощения $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, 2) π спектр поглощения $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, 3) спектр ЕКД $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Все спектры получены при температуре 90 К.

Основные результаты и выводы диссертации

Проведено подробное исследование спектров поглощения, магнитного кругового дихроизма и естественного кругового дихроизма ферроборатов и алюмоборатов эрбия и гольмия. Обнаружен целый ряд особых свойств $f-f$ переходов вообще и отдельных переходов, в частности.

1. Поляризованные спектры поглощения кристалла $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ впервые измерены и проанализированы в рамках теории Джадда-Офеля. Определены параметры Джадда-Офеля, с помощью которых рассчитаны радиационные вероятности переходов, коэффициенты ветвления и излучательные времена жизни мультиплетов.

2. Измерены спектры магнитного кругового дихроизма и поглощения в α поляризации в области 300 – 1200 nm в зависимости от температуры (90-293K) в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$. В отличие от разрешённых переходов, обнаружено существенное отклонение температурной зависимости парамагнитной магнитооптической активности (МОА) запрещённых по чётности $f-f$ переходов от температурной зависимости парамагнитной восприимчивости. Обнаружено различие температурных зависимостей МОА одних и тех же переходов в алюмоборатах и ферроборатах. Эти явления объяснены с помощью теории предложенной Малаховским, которая учитывает природу разрешения $f-f$ переходов в результате примешивания к $4f$ состояниям состояний противоположной чётности нечётной компонентой кристаллического поля. В температурных зависимостях МОА некоторых $f-f$ переходов обнаружены особенности, указывающие на локальные структурные искажения в соответствующих возбужденных состояниях.

3. Идентифицированы электронные $4f$ состояния и $f-f$ переходы в терминах неприводимых представлений локальной группы симметрии, а также в приближении волновых функций свободного иона. С помощью спектров поглощения и магнитного кругового дихроизма (МКД) определено Зеемановское расщепление $f-f$ переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и определено изменение фактора Ланде вдоль оси C_3 кристаллов во время этих переходов. В приближении волновых функций свободного атома $|J, \pm M_J\rangle$ и с использованием правил отбора, предложенных Ельяшевичем для кристаллического квантового числа, теоретически определены Зеемановские расщепления $4f$ состояний ионов Er и Ho. Экспериментальные результаты хорошо коррелируют с теорией. Обнаружено расщепление одного из $f-f$ переходов в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, что невозможно для Крамерсовых дублетов. Это было объяснено появлением двух поглощающих центров в возбужденном состоянии из-за локального понижения симметрии в возбужденном состоянии. Впервые в оптических спектрах поглощения редкоземельных ионов обнаружены аномально интенсивные вибронные линии. Эти

линии соответствуют электронным переходам из возбуждённых компонент расщепления основного состояния.

4. Измерены спектры естественного кругового дихроизма (ЕКД) $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в функции от температуры. Получены температурные зависимости естественной оптической активности (ЕОА) f - f полос поглощения. Обнаружено, что, в отличие от разрешённых переходов, естественная оптическая активность (ЕОА) запрещённых по чётности f - f переходов существенно зависит от температуры, что объяснено механизмом разрешения f - f переходов. Особенности на температурных зависимостях ЕОА некоторых переходов указывают на наличие локальных структурных изменений в соответствующих возбуждённых состояниях. Измеренные ЕОА f - f переходов в среднем на два порядка превосходят ЕОА разрешённых переходов и демонстрируют обратную корреляцию с интенсивностью f - f переходов. Впервые были обнаружены аномально большие (близкие к единице) ЕОА вибронных линий. Описанные свойства МОА f - f переходов объяснены с помощью квантовомеханической теорией ЕОА предложенной Малаховским, которая в явном виде учитывает различие между разрешёнными и запрещёнными по чётности f - f переходами.

В будущем предполагается продолжить исследование магнитного и естественного кругового дихроизма в других ферроборатах и алюмоборатах, а также в кристаллах, содержащих два редкоземельных иона. Особенное значение имеет планируемое исследование тех же эффектов при низких температурах вплоть до температуры жидкого гелия, когда ферробораты становятся магнитоупорядоченными.

Публикации по теме диссертации:

1. А.В. Малаховский, В.В. Соколов, А.Л. Сухачев, А.С. Александровский, И.А. Гудим, М.С. Молокеев. Спектроскопические свойства и структура монокристалла $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ //Физика твердого тела. 2014. Т. 56. С. 1991-1998 (Phys. Solid State 56 (2014) P. 2056-2063).
2. A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, V.V. Sokolov, T.V. Kutsak, V.S. Bondarev, I.A. Gudim. Magneto-optical activity of f - f transitions in $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. Vol. 384. P. 255-265.
3. А.В. Малаховский, А. Л. Сухачёв, В.В. Соколов, И.А. Гудим. Гигантский естественный круговой дихроизм вибронных переходов в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2015. Т. 102. С. 555-557.
4. A.V. Malakhovskii, V.V. Sokolov, I.A. Gudim. Optical and magneto-optical spectra and electron structure of $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal //J. Alloys Compound. 2017. Vol. 698. P. 364-374.

5. A.V. Malakhovskii, V.V. Sokolov, I.A. Gudim. Natural optical activity of f - f transitions in $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal //Chemical Physics. 2017. Vol. 493. P. 102-110.
6. A.V. Malakhovskii, V.V. Sokolov, I.A. Gudim. Influence of the low local symmetry of Er^{3+} ions on magnetic circular dichroism and absorption spectra of f - f transitions in $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. Vol. 465. P. 700-708.
7. Malakhovskii, A. V., Sokolov, V. V., Gudim, I. A., & Rautskii, M. V. Magnetic circular dichroism and absorption spectra of $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$ transition in $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals //Physics Letters A. 2019. Vol. P. 1960-1966.
8. Sokolov V. V. Malakhovskii, A. V., Sukhachev A.L., Gudim, I. A. Paramagnetic magneto-optical activity of f - f transitions in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals //Optical Materials. 2019. Vol. 94. P. 35-40.

Список цитированной литературы

1. Peacock R. D. The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions //Rare Earths. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1975. P. 83-122.
2. Sinha S. P., Mehta P. C., Surana S. S. L. Spectral intensities of lanthanide complexes: I. Solvent effects and complexation of Nd (III) ion with N-donor ligands //Molecular Physics. 1972. Vol. 23. P. 807-813.
3. Kaminskii A. Crystalline lasers: physical processes and operating schemes. press, 1996. Vol. 12.
4. Krupke W. Radiative transition probabilities within the $4f^3$ ground configuration of Nd: YAG //IEEE Journal of Quantum Electronics. 1971. Vol. 7. P. 153-159.
5. Van Vleck J. H., Hebb M. H. On the paramagnetic rotation of tysonite //Physical Review. 1934. Vol. 46. P. 17.
6. Malakhovskii A. V., Sukhachev A. L., Strokova A. Y., Gudim I. A. Magneto-optical activity of f - f transitions and properties of $4f$ states in single-crystal $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ //Physical Review B. 2013. Vol. 88. P. 075103-075116.
7. El'yashevitch M. A. Spectra of rare earths, Moscow, 1953.
8. Boldyrev K. N., Mavrin B. N., Popova M. N., Bezmaternykh L. N. Spectroscopy of phonon and vibronic states of $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal //Optics and Spectroscopy. 2011. Vol. 111. P. 420-425.
9. Malakhovskii A. V. Origin of the giant circular dichroism of vibronic f - f transitions //Molecular Physics. 2017. Vol. 115. P. 1687-1690.

Подписано в печать 14.09.2020

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1,4. Тираж 70 экз. Заказ № 4
Отпечатано в типографии Института физики СО РАН 660036,
Красноярск, Академгородок 50, стр. 38

